

**Family list**

7 application(s) for: JP2003192499 (A)

- 1 THIN FILM FORMING METHOD AND METHOD FOR FORMING ELECTRONIC DEVICE**  
Inventor: MORII KATSUYUKI ; MASUDA TAKASHI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003236453 (A) — 2003-05-26  
JP4103529 (B2) — 2008-05-18      IPC: H05B33/10; B05D1/26; B05D1/40; (+20)
- 2 THIN FILM FORMATION METHOD AND ELECTRONIC DEVICE FABRICATION METHOD**  
Inventor: MORII KATSUYUKI ; MASUDA TAKASHI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003260408 (A) — 2003-09-16  
JP4103530 (B2) — 2008-05-18      IPC: H05B33/10; B05D1/26; G09F9/00; (+20)
- 3 METHOD OF FORMING THIN FILM AND METHOD OF FORMING ELECTRONIC DEVICE**  
Inventor: MORII KATSUYUKI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003192499 (A) — 2003-07-09  
JP4138433 (B2) — 2008-08-27      IPC: H05B33/10; C30B29/54; H01L51/50; (+8)
- 4 THIN FILM FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE FABRICATING METHOD AND THIN FILM FORMING APPARATUS**  
Inventor: MORII KATSUYUKI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003212685 (A) — 2003-07-30  
JP4138434 (B2) — 2008-06-27      IPC: H05B33/10; C30B7/06; C30B29/54; (+11)
- 5 THIN FILM FORMING METHOD, SOLUTION USED THEREIN AND ELECTRONIC DEVICE FABRICATING METHOD**  
Inventor: MORII KATSUYUKI ; MASUDA TAKASHI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003212686 (A) — 2003-07-30  
JP4138435 (B2) — 2008-08-27      IPC: H05B33/10; C30B7/06; C30B29/54; (+11)
- 6 THIN FILM FORMING METHOD, SOLUTION USED IN THE METHOD AND METHOD OF FABRICATING ELECTRONIC DEVICE**  
Inventor: MORII KATSUYUKI ; MASUDA TAKASHI      Applicant: SEIKO EPSON CORP  
EC:  
Publication info: JP2003238286 (A) — 2003-08-27  
JP4141787 (B2) — 2008-08-27      IPC: H05B33/10; C30B7/06; C30B29/54; (+20)
- 7 Thin film forming method, solution and apparatus for use in the method, and electronic device fabricating method**  
Inventor: MORII KATSUYUKI [JP] ; MASUDA TAKASHI [JP]      Applicant: SEIKO EPSON CORP [JP]  
EC: C30B7/00; H01L51/00A2B2B      IPC: C30B7/00; H01L51/00; H01L51/40; (+6)  
Publication info: US2003099774 (A1) — 2003-05-29  
US6808749 (B2) — 2004-10-26

## METHOD OF FORMING THIN FILM AND METHOD OF FORMING ELECTRONIC DEVICE

Publication number: JP2003192499 (A)

Also published as:

Publication date: 2003-07-09

JP4136433 (B2)

Inventor(s): MORII KATSUYUKI

Applicant(s): SEIKO EPSON CORP

Classification:

- International: H05B33/10; C30B29/54; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/10; C30B29/54; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7) C30B29/54; H05B33/10; H05B33/14

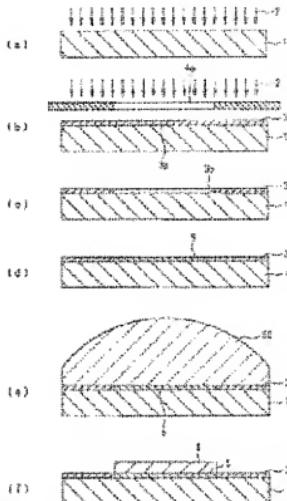
- European:

Application number: JP20020295159 20021008

Priority number(s): JP20020295159 20021008; JP20010313226 20011010

Abstract of JP 2003192499 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a very small amount of solution on a predetermined position of a substrate can be crystallized.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-192499

(P2003-192499A)

(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51)Int.Cl.  
C 30 B 29/54  
H 05 B 33/10  
33/14

識別記号

F I  
C 30 B 29/54  
H 05 B 33/10  
33/14

テ-73-1-(参考)  
3 K 0 0 7  
4 G 0 7 7  
A

(21)出願番号 特願2002-295159(P2002-295159)  
(22)出願日 平成14年10月8日(2002.10.8)  
(31)優先権主張番号 特願2001-313226(P2001-313226)  
(32)優先日 平成13年10月10日(2001.10.10)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

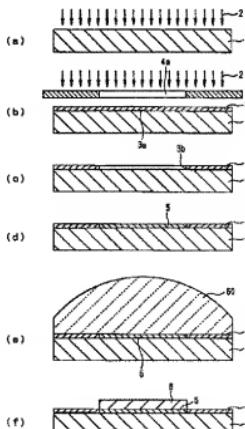
(71)出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72)発明者 森井 克行  
長野県飯綱市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内  
(74)代理人 100065980  
弁理士 森 哲也 (外2名)  
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DB03 FA01  
4G077 AA03 BF10 CB08 ED06 EB02  
HA06

## (54)【発明の名称】 薄膜の形成方法、電子デバイスの形成方法

## (57)【要約】

【課題】基板上の所定位置に配置された極少量の溶液を結晶化させることのできる方法を提供する。

【解決手段】シリコン基板1の表面の薄膜形成領域を、薄膜形成材料との親和性が高い表面状態にする。そのために、前記薄膜形成領域に、薄膜形成材料を構成する分子と共通の原子団を有する自己組織化膜5を形成する。その後に、シリコン基板1の表面に対して、インクジェット法で溶液の吐出を行い、液滴を配置する。配置直後の液滴近傍での溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、溶媒が蒸発しやすい高い分圧にして、前記溶液に結晶核を形成した後、前記分圧を結晶成長可能な低い分圧となるまで低下させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を備えた薄膜の形成方法において、

前記溶液は、吐出時に濃度が飽和濃度の1／10以上となる量の薄膜形成材料を含有し、

前記基板上を薄膜形成材料との親和性を有する表面状態に処理した後に、前記溶液の吐出を行い、

前記配置後の液滴近傍での前記基板と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が過飽和状態になる第1の分圧に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、

前記結晶核の生成後に、この液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能となる第2の分圧に低下させることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項 2】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンまたはその誘導体である請求項 1 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 3】 薄膜形成材料はオリゴチオフェニレンまたはその誘導体である請求項 1 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 至 3 のいずれか 1 項に記載の方法で薄膜を形成する工程を有する電子デバイスの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液の液滴を基板上に配置する工程を有する薄膜の形成方法に関する。

### 【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、有機薄膜（有機物からなる薄膜）を機能性薄膜として有する電子デバイスが注目されており、代表的なものとして有機EL装置が挙げられる。有機EL装置の発光層として使用される有機薄膜としては、例えば真空蒸着法で形成されたA1q3（キノリノールーアルミニウム錯体）からなる薄膜が挙げられる。この薄膜は、通常の真空蒸着法で形成されると、結晶状態ではなくアモルファス状態で得られる。

【0 0 0 3】 フラーレンからなる層を下地層として設けることにより、真空蒸着法で結晶性のA1q3薄膜が得られることは公知である（例えば、特許文献1参照）。また、この方法で形成された結晶性A1q3薄膜を発光層とすることによって、通常の真空蒸着法で形成されたA1q3薄膜を用いた場合よりも、有機EL装置の発光効率が向上できると記載されている。

### 【0 0 0 4】

【特許文献1】 特開平10-41070号公報

【0 0 0 5】 また、液相プロセスで結晶性有機薄膜が形成された例もあり、例えば、材料によっては、有機物の溶液をスピンドル法で塗布する方法で、結晶性有機薄膜を形成できることも発表されている。その材料としては、 $\alpha$ -セキチオフェン、ヘキサデカフルオロ鋼フタロ

シアニン、ナフタレンテトラカルボキシルジイミド等が挙げられる。

### 【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 一方、多くの電子デバイスでは、機能性薄膜がバーニングされて使用されるが、結晶性有機薄膜をフォトリソグラフィ工程とエッチング工程からなる通常のバーニング方法でバーニングすることは、有機物のレジスト耐性が低いために困難である。前述の結晶性有機薄膜でも、各結晶性有機薄膜が記載されている文献にバーニング法についての記載はない。また、結晶の完全性は物性に直接反映されるが、前記文献にはそれについての詳細な記述もない。したがって、現時点では、バーニングされた結晶性有機薄膜を任意の材料で得ることのできる方法は存在しないと言つうことができる。

【0 0 0 7】 これに対して、インクジェット法で基板上の所定位置に極少量の有機物の溶液を配置し、この配置された溶液を結晶化できれば、パターン状の結晶性有機薄膜を基板上に容易に形成できる。また、この方法では、溶液化可能全ての材料について結晶性薄膜を形成できるようになり、さらに、原理的には完全な結晶（単結晶）を作ることが可能になる。

【0 0 0 8】 本発明は、このような点に着目してなされたものであり、基板上の所定位置に配置された極少量の溶液を結晶化させることのできる方法を提供することにより、インクジェット法でパターン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成できるようにすることを目的とする。

### 【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するためには、本発明は、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を備えた結晶性薄膜の形成方法において、以下の構成（A）～（C）を有することを特徴とする。

（A）前記溶液として、吐出時に濃度が飽和濃度の1／10以上となる量の薄膜形成材料を含有している溶液を使用する。

（B）前記基板上を薄膜形成材料との親和性を有する表面状態に処理した後に、前記溶液の吐出を行う。

（C）前記配置後の液滴近傍での前記溶液と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が過飽和状態になる第1の分圧（例えば、飽和蒸気圧と同じかほほ同じ分圧）に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、前記結晶核の生成後に、この液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能となる第2の分圧（例えば、飽和蒸気圧の1／10～1／100）に低下させる。

【0 0 1 0】 本発明の方法においては、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を備えた結晶性薄膜の形成方法において、上記構成（A）および（B）と下記

の構成（D）とを有することが好ましい。

（D）前記配置された液滴をなす溶液を過飽和状態にするとともに、前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液から溶媒が蒸発し難い第1の分圧（例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧）に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、当該結晶核の結晶成長が更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる第2の分圧（例えば、飽和蒸気圧の $1/10$ ～ $1/100$ ）となるまで低下させる。

【0011】この方法によれば、（D）の構成により、まず、基板上に配置された直後の液滴をなす溶液が過飽和状態となることによって、結晶化に必要な結晶核が前記溶媒内に生成される。次に、前記液滴近傍での前記気体（溶媒と同じ成分からなる気体）の分圧を、前記第1の分圧（液滴をなす溶液から溶媒が蒸発し難い高い分圧）から前記第2の分圧（既に生じた結晶核の結晶成長が、更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる低い分圧）となるまで低下させることにより、結晶成長が始まると。

【0012】したがって、この方法において、例えば、前記液滴の配置をインクジェット法により所定パターンで行うことによって、パターン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成することができる。ここで、液滴配置工程を例えればインクジェット法で行った場合のように、基板上に配置された液滴の体積が例えば $20\text{ }\mu\text{l}$ と極少量である場合には、液滴近傍での前記気体（液滴をなす溶液から溶媒と同じ成分からなる気体）の分圧が低いと、溶媒が液滴から蒸発し易いため、液滴をなす溶液の濃度が急上昇して溶液の過飽和度も急激に高くなり、多数の結晶核が形成されて溶質が粉未化し易い。これに対して、本発明の方法では、液滴配置直後の液滴近傍での前記気体の分圧を、前記第1の分圧（液滴をなす溶液から溶媒が蒸発し難い高い分圧）に制御することにより、液滴をなす溶液が比較的低い過飽和度と安定化する（すなわち、液滴をなす溶液の過飽和度の上昇度合いで種やかな）ため、少數（理想的には1個）の核が生成される。

【0013】また、単結晶の薄膜を形成するためには、1個の核が生成された後にこの核のみを結晶成長させ、他の核形成をさせないようにする必要があるが、液滴配置直後の液滴近傍での前記気体の分圧が高いままであると、更なる核が生成されることになる。これに対して、本発明の方法では、結晶核の生成後に前記分圧を、既に生じた結晶核の結晶成長が更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる低い分圧（第2の分圧）となるまで低下させることにより、更なる核生成を防止しながら結晶成長を促進している。

【0014】したがって、本発明の方法においては、前記第1の分圧から第2の分圧への分圧低下を、前記溶液

に少數（理想的には1個）の結晶核が生成した直後に急激に行うことによって、例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧である第1の分圧から、 $1\text{, }3\text{ Pa}$  ( $10^{-3}$  torr) である第2の分圧まで、 $1\sim 10$ 秒間で低下させることによって、液滴をなす溶液の過飽和度を急激に高くして、単結晶の結晶性薄膜を得ることができる。

【0015】本発明の方法において、前記第1の分圧への分圧制御方法としては、①前記液滴の吐出間隔を調整する方法、②前記溶液の吐出量を調整する方法、③前記液滴配置工程前に、液滴が配置される位置の前記気体（液滴の溶媒と同じ成分からなる気体）の分圧を調整する方法が挙げられる。本発明の方法において、前記分圧低下方法としては、①前記液滴近傍の露点気压を減圧する方法、②前記液滴近傍の温度を上昇させる方法、③前記液滴近傍の露点気压を不活性ガス露点気压に置換する方法が挙げられる。なお、②の方法では前記気体の分圧低下が生じない場合（一連の工程を密閉空間で行う場合等）もあるが、その場合でも、温度上昇によって飽和蒸気圧が高くなり、液滴の溶媒が蒸発し易い状態となるため、前記気体の分圧低下が生じた場合と同じ作用（液滴をなす溶液の過飽和度を急激に高くる）が得られる。

【0016】本発明の方法においては、吐出時に濃度が飽和濃度の $1/10$ 以上となる量で薄膜形成材料を含有している溶液を使用すること（前記Aの構成）により、配置直後の液滴をなす溶液が過飽和状態になり易い。前記溶液としては、（1）吐出時に飽和状態となる量の薄膜形成材料を含有している溶液、または（2）吐出時に濃度が飽和濃度の $1/10$ 以上飽和濃度未満となる量で、薄膜形成材料を含有している溶液、または（3）吐出時に過飽和状態となる量の薄膜形成材料を含有している溶液が挙げられる。

【0017】一方、高分子化合物に分離されない分子量の小さい化合物（以下、「低分子化合物」と称する。）の溶液を、基板上に吐出して自然乾燥させると、低分子化合物からなる薄膜は形成されず、低分子化合物の粒子が基板上に析出する。これは、親液性に処理された基板であっても、低分子化合物と基板との結合力よりも低分子化合物同士の凝集力の方が遙かに大きいことに起因する。このように、低分子化合物は、凝集力が高いという点から結晶性の高い材料である。したがって、本発明の方法で使用する薄膜形成材料は低分子化合物である。

【0018】本発明の方法においては、溶液の吐出を、基板上に薄膜形成材料との親和性を有する表面状態に処理した後に行うこと（前記Bの構成）により、吐出された溶液に溶解している薄膜形成材料が、この薄膜形成材料との親和性を有する表面状態の基板上に留まる。これにより、低分子化合物からなる薄膜形成材料と基板との結合力が材料同士の凝集力よりも高くなることで、前記材料が基板上に安定的に凝集されるため、結晶性薄膜が安定

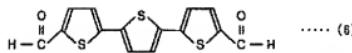
的に形成され易くなる。

【0019】基板上を薄膜形成材料との親和性を有する表面状態にする方法としては、基板上に自己組織化膜を形成する方法を採用することが好ましい。ここで、自己組織化膜とは、膜形成面の構成原子と結合可能な官能基を有する化合物（例えは、前記官能基が直鎖分子に結合されている化合物）を、気体または液体の状態で膜形成面と共存させることにより、前記官能基が膜形成面に吸着して膜形成面の構成原子と結合し、直鎖分子を外側に向けて形成された緻密な単分子膜である。この単分子膜は、化合物の膜形成面に対する自発的な化学吸着によって形成されることから、自己組織化膜と称される。

【0020】なお、自己組織化膜については、A. U. I. man著の「An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly」(Academic Press Inc. Boston, 1991) の第3章に詳細に記載されている。

【0021】このような自己組織化膜の形成によって基板の表面状態を調整する方法は、本発明の方法で形成された薄膜を電子デバイスの機能性薄膜として使用した場合に、基板とこの薄膜との導通性が確保できる方法の一つである。自己組織化膜を形成することで基板上を薄膜形成材料との親和性を有する表面状態にするためには、例えは、薄膜形成材料を構成する分子と共通の原子團を有する分子で構成された自己組織化膜を、基板上に形成する。

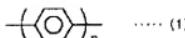
【0022】本発明の方法で使用可能な薄膜形成材料としては、オリゴフェニレンまたはその誘導体、あるいはオリゴチオフェンまたはその誘導体が挙げられる。オリゴフェニレンは下記の(1)式で表され、オリゴチオフェンは下記の(2)式で表され、いずれの場合もnは2以上である。また、いずれの場合もnが2以上6以下であるものが好ましい。



【0030】薄膜形成材料がオリゴフェニレンまたはその誘導体である場合には、例えは、末端にベンゼン環を有する分子で構成された自己組織化膜を基板上に形成する。薄膜形成材料がオリゴチオフェンまたはその誘導体である場合には、例えは、チオフェン環を有する分子で構成された自己組織化膜を基板上に形成する。また、前記Bの構成としては、基板上に、薄膜形成材料との親和性が高い表面状態の第1の領域（薄膜形成領域に対応させた領域）と、前記薄膜形成材料との親和性が低い表面状態の第2の領域とを形成し、前記第1の領域上に当該領域全体を覆う液滴が形成されるように、前記溶液の吐出を行う方法が含まれる。

### 【0023】

#### 【化1】



### 【0024】

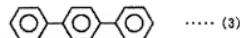
#### 【化2】



【0025】オリゴフェニレンの例としては、下記の(3)式で示されるp-ターフェニルが挙げられる。オリゴチオフェンの例としては、下記の(4)式で示されるターチオフェンが挙げられる。オリゴフェニレンの誘導体の例としては、下記の(5)式で示される4-アミノ-p-ターフェニルが挙げられる。オリゴチオフェンの誘導体の例としては、下記の(6)式で示される2,2'-5',2"-ターチオフェン-5,5"-ジカルボキシアルデヒドが挙げられる。

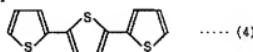
### 【0026】

#### 【化3】



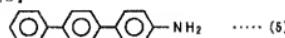
### 【0027】

#### 【化4】



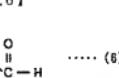
### 【0028】

#### 【化5】



### 【0029】

#### 【化6】



【0031】この方法では、例えは、基板上に、薄膜形成材料との親和性が高い表面状態の第1の領域を所定パターンで設け、これ以外の基板上の領域を薄膜形成材料との親和性が低い表面状態の第2の領域とした後に、前記溶液の吐出を行う。なお、基板上に前記第1の領域を複数個設けた場合には、その各領域毎に、当該領域全体を覆う液滴が形成されるように、前記溶液の吐出を行う。

【0032】この方法によれば、インクジェット法による吐出時に、吐出された溶液に溶解している薄膜形成材料は、液滴が前記第2の領域にまで広がって形成された場合でも、この薄膜形成材料との親和性が高い表面状

態になっている基板上の第1の領域に留まり、この薄膜形成材料との親和性が低い表面状態になっている基板上の第2の領域には存在しないようになる。

【0033】そのため、薄膜形成材料が低分子化合物である本発明の方法の場合、前記第1の領域では、薄膜形成材料と基板との結合力が材料同士の凝集力よりも高くなつて、薄膜が形成されるが、前記第2の領域では、薄膜形成材料が存在しないことから、この薄膜形成材料からなる粒子の析出も生じない。その結果、基板上に、第1の領域と同二パターンで結晶性薄膜を形成することができるようになる。

【0034】この方法においては、基板上に、薄膜形成材料を構成する分子と共通の原子団を有する分子からなる第1の自己組織化膜を形成することで、前記第1の領域を設け、基板上に、薄膜形成材料を構成する分子と共通の原子団を有さない分子からなる第2の自己組織化膜を形成することで、前記第2の領域を設けることが好ましい。

【0035】本発明はまた、本発明の方法で薄膜を形成する工程を有する電子デバイスの形成方法を提供する。

#### 【0036】

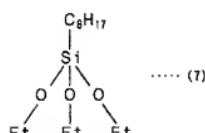
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。

<第1 実施形態>この実施形態では、上記化学式(3)で示されるp-ターフェニル(薄膜形成材料)の2, 3-ジヒドロベンゾフラン溶液を使用して、インクジェット法によりp-ターフェニル薄膜を形成する方法について説明する。図1は、この方法で行う各工程を示す断面図である。

【0037】先ず、図1(a)に示すように、シリコン基板1の表面に波長172nmの紫外光2を照射することにより、シリコン基板1の表面を親水性にした。

#### 【0038】

【化7】



【0039】次に、上記(7)式で示される液状のオクチルトリエトキシシランを蓋のない容器に入れ、この容器とこのシリコン基板1を密閉空間に置いて、この空間内を120°Cに保持しながら1時間放置した。これにより、シリコン基板1の表面のヒドロキシ基とオクチルトリエトキシシランのエトキシ基が反応して、エトキシ基の酸素原子とシリコン基板1との結合が生じ、オクチル基を表面に有する自己組織化膜(p-ターフェニルを構成する分子と共通の原子団を有さない分子からなる第2の自己組織化膜)3が、シリコン基板1の表面全体

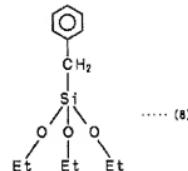
に形成された。

【0040】次に、図1(b)に示すように、薄膜形成領域(直径20μmの円がピッチ210μmで多数配列されているパターン)に対応させた光透過部4aを有するフォトマスク4を介して、第2の自己組織化膜3に波長172nmの紫外光を照射した。これにより、第2の自己組織化膜3の薄膜形成領域に対応する部分3aが分解された。

【0041】次に、このシリコン基板1がエタノールで洗浄することにより、第2の自己組織化膜3の前記部分3aを除去した。これにより、図1(c)に示すように、第2の自己組織化膜3の円形の薄膜形成領域に対応する部分は、円形の開口部3bとなって、この開口部3bの基板面が露出した。

#### 【0042】

【化8】



【0043】次に、上記(8)式で示される液状のベンジルトリエトキシシランを蓋のない容器に入れ、この容器とこのシリコン基板1を密閉空間に置いて、この空間内を120°Cに保持しながら1時間放置した。これにより、開口部3bで露出しているシリコン基板1の表面のヒドロキシ基とベンジルトリエトキシシランのエトキシ基が反応して、エトキシ基の酸素原子とシリコン基板1との結合が生じ、ベンジル基を表面に有する第1の自己組織化膜(p-ターフェニルを構成する分子と共通の原子団であるベンゼン環を有する分子からなる第1の自己組織化膜)5が、第2の自己組織化膜3の円形の開口部3bに形成された。すなわち、第1の自己組織化膜5が、直径20μmの円がピッチ210μmで多数配列されてるパターン状に形成された。

【0044】図1(d)はこの状態を示す断面図であり、図2はこの状態を示す平面図である。これらの図に示すように、以上の工程によって、シリコン基板1上に、p-p-ターフェニル(薄膜形成材料)との親和性が高い表面状態の第1の領域(第1の自己組織化膜5が形成された領域)50が、円形のパターンで形成され、これ以外のシリコン基板1上の領域が、p-ターフェニルとの親和性が低い表面状態の第2の領域(第2の自己組織化膜3が形成された領域)30となつた。

【0045】次に、p-ターフェニル(薄膜形成材料)を2, 3-ジヒドロベンゾフラン(溶媒)に、濃度が

0.1重量%となるように溶解させて溶液を得た。次に、図1-(d)の状態となったシリコン基板1を、減圧ポンプ付きの密閉空間内に配置し、密閉空間内を25℃に保持し、この基板の表面に、前記溶液を、セイコーエプソン(株)製のインクジェット装置「MJ-930C」を用い、1滴当たり20ピコリットルの吐出量で吐出した。

【0046】なお、25℃での2,3ジヒドロベンゾフランに対するp-ターフェニルの飽和濃度は1.0重量%であるため、この溶液のp-ターフェニル濃度は吐出時に飽和濃度の1/10となっている。このインクジェット装置のヘッドとしては、ノズルを1個備えたものを使用した。密閉空間内の雰囲気は大気圧の空気とし、前記ヘッドを210μmずつ基板の1辺に沿って移動させながら、前記溶液を吐出することを10回繰り返した。

【0047】この吐出は、第1の自己組織化膜5をなす円の中心とヘッドのノズル位置を合わせて行った。ヘッドのノズルと基板との距離は1mmとした。これにより、シリコン基板1上に、ビッチ210μmで一直線に沿って10個の前記溶液からなる液滴60が形成された。なお、この液滴60は、図2に2点錐線で示すように、第1の自己組織化膜5からなる第1の領域50より大きな円形(4.0μm)の底面で、シリコン基板1の上に配置された。すなわち、液滴60が、第1の領域50全体を覆い、第2の領域30上にまで広がった状態で形成された。図1-(e)はこの状態を示す。

【0048】この液滴形成を終了すると同時に、減圧ポンプを稼働させてこの密閉空間内を1.3Pa(10<sup>-2</sup>torr)まで減圧し、この状態を6時間保持した。6時間後に密閉空間から取り出したシリコン基板1には、図1-(f)に示すように、シリコン基板1上の第1の自己組織化膜5が形成されている部分にのみ、直径2.0μmの円形のp-ターフェニル薄膜(厚さ0.5μm)が、略単結晶の状態で形成されていた。すなわち、基板上に、第1の自己組織化膜5と同じパターンでp-ターフェニル薄膜が形成された。

【0049】なお、p-ターフェニル単結晶薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。この実施形態では、吐出時の溶液の濃度が飽和濃度の1/10であるため、基板上に配置された直後に液滴をなす溶液が過飽和状態になり易い。また、1滴当たりの吐出量を20ピコリットルとし、液滴をビッチ210μmで形成していることで、液滴周囲の2,3ジヒドロベンゾフラン(溶媒)と同じ成分)からなる気体の分圧が、液滴となっている溶液から2,3ジヒドロベンゾフラン(溶媒)が蒸発し難い高い分圧となっている。これらのことから、液滴となっている溶液が比較的低い過飽和度で安定して、少數の核形成がなされたと考えられる。

【0050】また、液滴形成を終了すると同時に密閉空間内の減圧を開始することによって、液滴近傍での溶媒蒸気の分圧が、少數の結晶核が形成された段階で急激に低下し、液滴となっている溶液の過飽和度が急激に高くなつて、更なる結晶核の形成よりも結晶成長が優先的に生じる状態となり、この減圧状態を6時間保持することによって、結晶成長が促進されたと考えられる。

【0051】なお、この実施形態では、薄膜形成材料としてp-ターフェニルを用い、溶媒として2,3ジヒドロベンゾフランを用い、基板上をp-ターフェニルとの親和性が高い(親和性を有する)表面状態にするための第1の自己組織化膜としてベンジルトリエトキシシランを用い、p-ターフェニルとの親和性が低い(親和性の無い)表面状態にするための第2の自己組織化膜としてオクタルチルトリエトキシシランを用いているが、ベンジルトリエトキシシランのベンゼン環がナフタレン環等に置換された化合物やベンジルのメチレン基が他のアルキレン基である化合物等を用いてもよい。

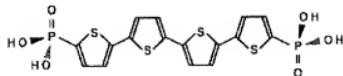
<第2実施形態>前記化学式(5)で示される構造の4-アミノ-p-ターフェニル(薄膜形成材料)を、ジメチルホルムアミド(溶媒)に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液を得た。25℃(溶液吐出時の温度)でのジメチルホルムアミドに対する4-アミノ-p-ターフェニルの飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液は、吐出時に、4-アミノ-p-ターフェニルが飽和状態となる。

【0052】この溶液を用いた以外は全て第1実施形態と同じ方法を行った。その結果、6時間後に密閉空間から取り出したシリコン基板1には、図1-(f)に示すように、シリコン基板1上の第1の自己組織化膜5が形成されている部分にのみ、直径2.0μmの円形の4-アミノ-p-ターフェニル薄膜(厚さ0.1μm)が、略単結晶の状態で形成されていた。すなわち、基板上に、第1の自己組織化膜5と同じパターンで4-アミノ-p-ターフェニル薄膜が形成された。なお、4-アミノ-p-ターフェニル結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

<第3実施形態>前記化学式(4)で示される構造のターチオフェン(2,2':5',2"ターチオフェン、薄膜形成材料)を、ドデシルベンゼン(溶媒)に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液を得た。25℃(溶液吐出時の温度)でのドデシルベンゼンに対するターチオフェンの飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液は吐出時にターチオフェンが飽和状態となる。

【0053】この溶液を用い、基板として表面に金を有するものを用い、第1の自己組織化膜5を形成する際に下記の(9)式で示される液状の2,2':5',2"ターチオフェン-5,5'二ジイルビスリん酸をペ

シジルトリエトキシンランの代わりに用いた以外は、全て第1実施形態と同じ方法を行った。



#### 【0054】

##### 【化9】

..... (9)

【0055】その結果、6時間後に密閉空間から取り出したシリコン基板1には、図1（f）に示すように、シリコン基板1上の第1の自己組織化膜5が形成されている部分にのみ、直径2.0μmの円形のターチオフェン薄膜（厚さ0.1μm）が、略单結晶の状態で形成されていた。すなわち、基板上に、第1の自己組織化膜5と同じパターンでターチオフェン薄膜が形成された。なお、ターチオフェン結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。また、オリゴチオフェン単結晶薄膜は、有機TFT（薄膜トランジスタ）を構成する機能性薄膜として好適に使用可能である。  
<第4実施形態>前記化学式（6）で示される構造の2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5'-ジカルボキシアルデヒド（ターチオフェンの誘導体、薄膜形成材料）を、ジメチルホルムアミド（溶液）に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液を得た。2.5℃（溶液吐出時の温度）でのジメチルホルムアミドに対する前記誘導体の飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液は、吐出時に前記誘導体が飽和状態となる。

【0056】この溶液を用いた以外は全て第3実施形態と同じ方法を行った。その結果、6時間後に密閉空間から取り出したシリコン基板1には、図1（f）に示すように、シリコン基板1上の第1の自己組織化膜5が形成されている部分にのみ、直徑2.0μmの円形の2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5'-ジカルボキシアルデヒド薄膜（厚さ0.1μm）が、略单結晶の状態で形成されていた。すなわち、基板上に、第1の自己組織化膜5と同じパターンで2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5'-ジカルボキシアルデヒド薄膜が形成された。なお、2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5'-ジカルボキシアルデヒド結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

【0057】本発明の形成方法により形成された結晶性薄膜は、各種電子デバイス（トランジスタ、ダイオード、キャパシタ、有機EL装置における発光層や正孔注入／輸送層等）用の半導体膜として好適に使用できる。また、本発明の方法で薄膜形成がなされた電子デバイスを備えた表示装置としては、液晶表示装置や有機EL表示装置等が挙げられる。これらの表示装置は、例えば、図3に示す各種電子機器に適用することができる。

【0058】図3（a）は、携帯電話の一例を示した斜

視図である。図3（a）において、符号600は携帯電話本体を示し、符号601は前記表示装置を用いた表示部を示している。図3（b）は、ワープロ、パソコンなどの携帯型情報処理装置の一例を示した斜視図である。図3（b）において、符号700は情報処理装置、符号701はキーボードなどの入力部、符号703は情報処理装置本体、符号702は前記表示装置を用いた表示部を示している。

【0059】図3（c）は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図3（c）において、符号800は時計本体を示し、符号801は前記表示装置を用いた表示部を示している。図3（a）～（c）に示すそれぞれの電子機器は、前記実施形態の方法で形成された結晶性薄膜を半導体膜として使用した電子デバイスを備えた表示装置を表示部として備えたものであり、本発明の薄膜形成方法の特徴を有する。そのため、本発明の薄膜形成方法によれば、これらの電子機器の製造方法を容易にすることができます。

#### 【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、基板上の所定位臍に配置された極少量の溶液を結晶化させることができる。また、結晶性材料である低分子化合物と基板との結合力が高くなるため、結晶性薄膜を所定位臍に安定的に形成することができる。

【0061】その結果、インクジェット法によりバーティン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成できるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態で行う各工程を説明する断面図である。

【図2】 図1（d）および（e）の状態を説明する平面図である。

【図3】 本発明の方法で薄膜形成がなされた電子デバイスを備えた表示装置を有する電子機器の例を示す斜視図である。

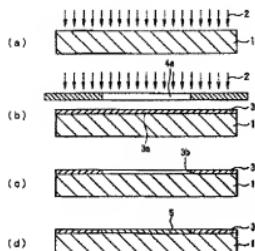
#### 【符号の説明】

1…シリコン基板、2…紫外光、3…第2の自己組織化膜、3a…第2の自己組織化膜の薄膜形成領域に対応する部分、3b…開口部、3c…第2の領域（第2の自己組織化膜が形成された領域）、4a…光透過部、4…フォトマスク、5…第1の自己組織化膜、5c…第1の領域（第1の自己組織化膜が形成された領域）、6…p-

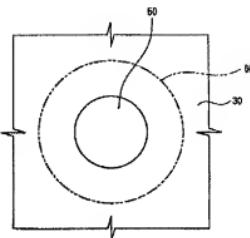
ターフェニル薄膜、600…液滴、600…携帯電話本体、601…表示部、700…情報処理装置、701…

入力部、703…情報処理装置本体、702…表示部、800…時計本体、801…表示部。

【図1】



【図2】



【図3】

